

文章编号: 1000-324X(2007)02-0349-05

阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列及其光电性能研究

李 贺, 姚素薇, 张卫国, 王宏智, 贲宇恒

(天津大学 化工学院杉山表面技术研究室, 天津 300072)

摘 要: 采用阳极氧化法在钛片上制备了 TiO_2 纳米管阵列光电极, 利用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 对 TiO_2 纳米管的形貌和结构进行了表征, 详细考察了氧化工艺参数对纳米管阵列形貌的影响, 并通过稳态光电响应技术对 TiO_2 纳米管电极的光电化学性能进行了研究. 结果表明, 在 1wt% HF 电解液中, 控制氧化电压为 20V, 反应 30min 后, 在 Ti 表面获得了垂直导向的 TiO_2 纳米管阵列, 孔径约为 90nm, 管壁厚度约为 10nm. 经 600°C 退火处理后, TiO_2 纳米管阵列为锐钛矿型与金红石型的混晶结构, 此时电极的光电性能最佳, 与 TiO_2 纳米多孔膜电极相比, 光电性能大幅提高.

关 键 词: 阳极氧化; TiO_2 纳米管; 阵列; 光电化学

中图分类号: O646 **文献标识码:** A

TiO_2 Nanotube Arrays Electrode Prepared by Anodic Oxidation and Its Photoelectrochemical Properties

LI He, YAO Su-Wei, ZHANG Wei-Guo, WANG Hong-Zhi, BEN Yu-Heng

(SUGIYAMA Laboratory of Surface Technology, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: TiO_2 nanotube arrays photoelectrodes were fabricated by anodic oxidation on a pure titanium sheet. The morphology and structure of the nanotube arrays were characterized by SEM and XRD. Oxidation parameters for preparation were investigated. The photoelectrochemical properties of the TiO_2 nanotube arrays electrodes were evaluated by steady-state photocurrent response. The results show that the vertical oriented TiO_2 nanotube arrays can be obtained at 20V for 30min in 1wt% HF solution. And the aperture size of nanotubes is about 90nm and the thickness of tube wall is about 10nm. The structure of nanotube arrays is a mixture of anatase and rutile through annealed at 600°C. The results of photoelectric testing show that photoelectrochemical properties of TiO_2 nanotube arrays electrode annealed at 600°C are optimum. Compared with TiO_2 nanoporous films, the properties of the TiO_2 nanotube arrays are enhanced remarkably.

Key words anodic oxidation; TiO_2 nanotubes; array; photoelectrochemistry

1 引言

自 1991 年 Grätzel 等^[1]首次采用染料敏化 TiO_2 多孔膜用于液结太阳能电池电极材料以来, 关于 TiO_2 多孔膜电极的研究受到世界各国不同领域的广泛关注. 在这些研究中作为光阴极的 TiO_2 多孔

膜多采用溶胶-凝胶法, 其比表面积和光催化活性都较低, 需要进行改性. 改性方法包括金属离子掺杂^[2]、贵金属沉积^[3]、半导体复合^[4,5]和有机染料敏化^[6]等, 但光催化性能改善并不十分显著.

由于 TiO_2 纳米管较 TiO_2 多孔膜具有更大的比表面积和更强的吸附能力, 引起各国研究者的关

收稿日期: 2006-04-19, 收到修改稿日期: 2006-07-03

基金项目: 国家自然科学基金 (50271046); 国家教育部博士点基金 (20030056034)

作者简介: 李 贺 (1978-), 男, 博士研究生. E-mail: lihe9701@126.com. 通讯联系人: 姚素薇. E-mail: yaosuwei@263.net

注. TiO_2 纳米管的制备方法有 sol-gel 模板法^[7]、水热合成法^[8]、电沉积法^[9]和化学沉积法^[10]等,但这些方法需要模板或化学处理,工艺过程复杂,而且获得的 TiO_2 纳米管数量少,没有支撑基底,不能直接用于光电催化反应的工作电极. Pu 等人^[11]采用阳极氧化法在铝基体上成功制备氧化铝纳米管以来, Grimes 等人^[12,13]证明了此法可使 TiO_2 纳米管在 Ti 基体上可有效生长,然而关于 Ti 基表面制备 TiO_2 纳米管和其用于光电化学性能的研究还很少见报道. 本工作采用阳极氧化法在钛箔上制备一层垂直导向、排列规则的 TiO_2 纳米管阵列,利用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 对纳米管阵列的形貌和结构进行表征,详细考察了阳极氧化电压、电解液浓度和反应时间等工艺参数对其形貌的影响,并通过光电流响应谱分析了该 TiO_2 纳米管阵列电极的光电化学特性.

2 实验方法

2.1 TiO_2 纳米管阵列的制备

实验采用的钛箔 (厚度为 0.1mm) 纯度为 99.5%, 裁剪成 $6\text{cm} \times 1\text{cm}$, 依次进行机械抛光、丙酮超声化学除油 30min、化学抛光 10min, 抛光液组成为 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:4:5$ (体积比), 然后用去离子水冲洗待用. 室温下, 用铂网作对电极, 在 HF 电解液中控制不同的氧化工艺参数进行阳极氧化实验, 氧化过程采用磁力搅拌, 反应完毕后, 将样品置于去离子水中浸泡冲洗. 干燥后放入马弗炉中进行退火处理, 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 恒温 2h 后, 冷却至室温即得到 Ti 基 TiO_2 纳米管阵列光电极.

2.2 结构分析与形貌表征

TiO_2 纳米管阵列的晶型和结构采用 PANALYTICAL 公司的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪 (XRD) 表征, Co 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射, 管电压 40kV, 管电流 40mA, 扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$, 采用 Scherrer 公式计算 TiO_2 的平均晶粒尺寸: $D = 0.89\lambda / \beta \cos\theta$, 式中 D 为样品的平均晶粒尺寸 (nm), λ 为 X 射线波长 (0.17890nm), β 为半高宽度 (rad), θ 为衍射角 ($^\circ$), TiO_2 结构中金红石型所占比例利用公式计算: $X_R = (1 + 0.8I_A/I_R)^{-1}$, 式中 X_R 为金红石型结构所占比例, I_A 为锐钛矿型 TiO_2 的 [101] 衍射峰的强度, I_R 为金红石型 TiO_2 的 [110] 衍射峰的强度; 表面形貌通过 TESCAN 公司的 VEGA TS-5130SB 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察.

2.3 光电化学性能测试

光电性能测试在带石英窗口的经典三电极体系

中进行, TiO_2/Ti 阵列电极作为工作电极 (面积为 1cm^2), 辅助电极为大面积 Pt 网, 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 文中所述电位均相对于此参比电极. $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 为支持电解质, 以上溶液均用分析纯化学试剂和去离子水配制. 采用上海辰华公司的 CHI660B 型电化学工作站测试光电流响应曲线, 外照光源为 8W 紫外灯 (365nm), 光源与电极的距离保持 5cm 不变.

3 结果和讨论

3.1 不同氧化工艺对电极形貌的影响

为了比较氧化条件对 TiO_2 纳米管阵列形貌的影响, 我们分别在不同的氧化电压、电解液浓度和反应时间下制备 TiO_2 纳米管阵列进行考察.

图 1 为钛片在 0.5wt% HF 电解液中, 不同氧化电压下, 反应时间 30min 形成的 TiO_2 膜的扫描电镜 (SEM) 照片. 从图中可以看出, 在 10V 氧化电压下形成的 TiO_2 膜为不规则的多孔结构, 孔径为 30~40nm. 随着氧化电压的升高, 孔径增大, 在氧化电压为 20V 时, TiO_2 多孔膜表面的孔与孔之间出现间隙, 变得不再连续, 形成彼此独立的管状阵列结构 (图 1(d)), 管的内径约为 80nm. 氧化电压继续升高到 30V, 管状阵列结构消失, 电极表面结构变得杂乱无章.

图 2 为钛片在氧化电压 20V 下不同浓度 HF 电解液中反应 30min 形成的 TiO_2 膜的 SEM 照片. 从图中可以看出, HF 浓度为 0.2wt% 时形成的 TiO_2 膜为不规则海绵状结构, 膜表面还有许多没有溶解的 TiO_2 ; 随着 HF 浓度的加大, 膜表面 TiO_2 溶解, 孔道形成, 出现管状结构 (见图 1(b)); 当 HF 浓度增大到 1wt% 时, 管状结构更加明显, 管的内径增大到约 90nm, 管壁变薄约为 10nm, 而且阵列上方絮状残留 TiO_2 (见图 2(b)) 也已基本去除. 当 HF 浓度继续增大至 2wt% 时, TiO_2 纳米管阵列大部分发生腐蚀溶解, 表面变为不连续的孔状结构 (见图 2(c)).

钛片在 0.5wt% HF 电解液中, 20V 氧化电压下, 不同反应时间形成的 TiO_2 膜形貌, 如图 3 所示. 从图中可以看出, 钛片在氧化初期, 在表面形成很多微孔, 孔径约为 20nm. 随着反应时间的增加, 孔径增大, 孔的间隙也开始溶解, 进而形成垂直导向生长的管状阵列结构 (见图 1(b)). 继续延长反应时间发现管状结构消失, 表面上出现很多小的突起 (见图 3(b)), 直径约为 10nm, 这可能是反应时间过长导致 TiO_2 纳米管壁结构溶解引起的, 突起部分为 TiO_2 纳米管壁溶解剩下的部分.

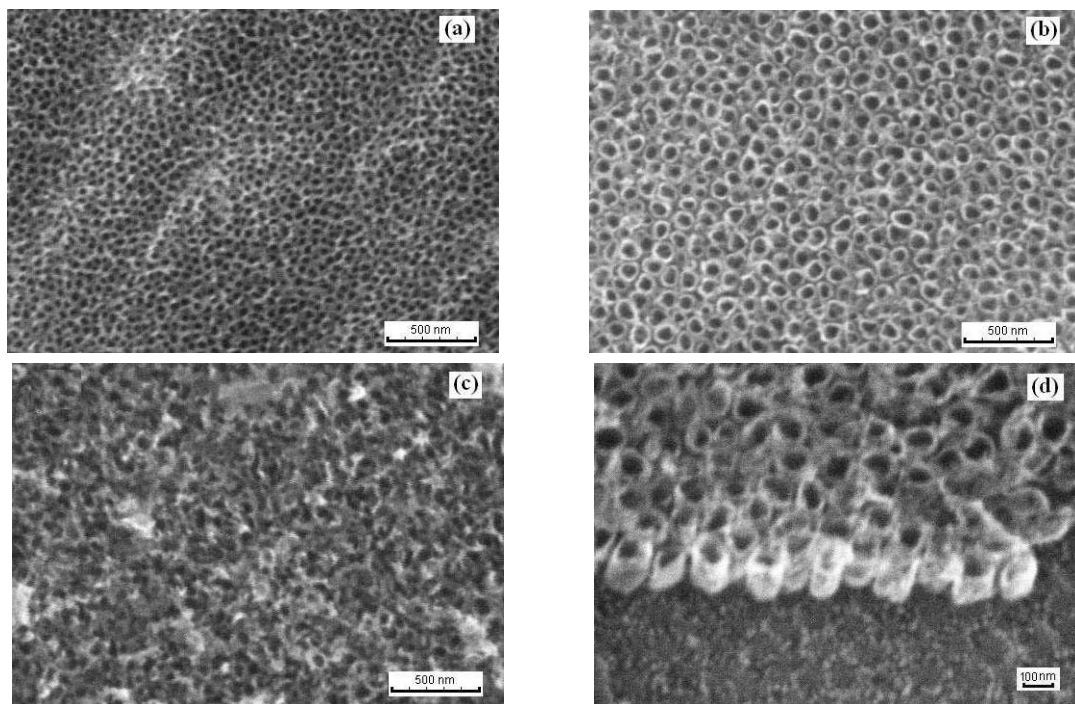


图 1 不同电压下 TiO_2 纳米管阵列的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs of TiO_2 films anodized in 0.5wt% HF solution with different voltages

(a) 10V; (b) 20V; (c) 30V; (d) 20V cross-section

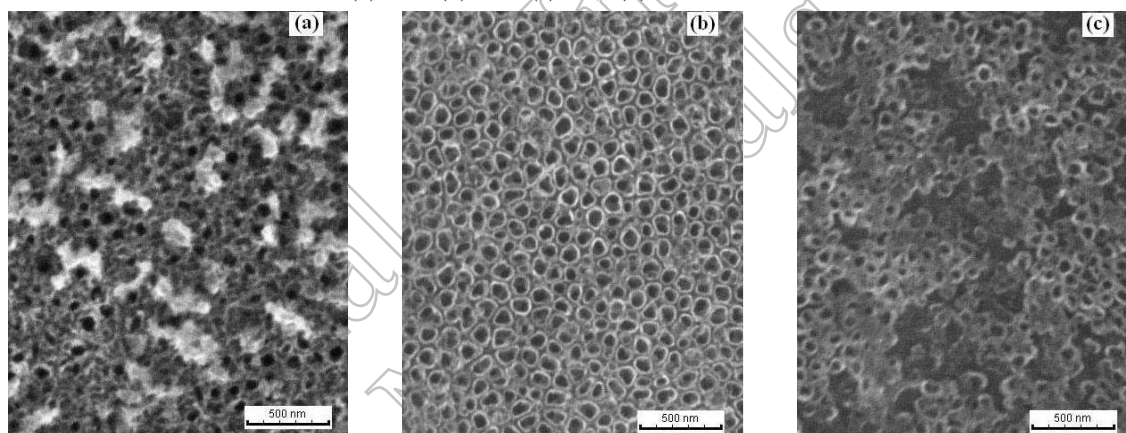


图 2 不同电解液浓度下 TiO_2 纳米管阵列的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of TiO_2 films anodized at 20V with different electrolyte concentration

(a) 0.2wt%; (b) 1.0wt%; (c) 2.0wt%

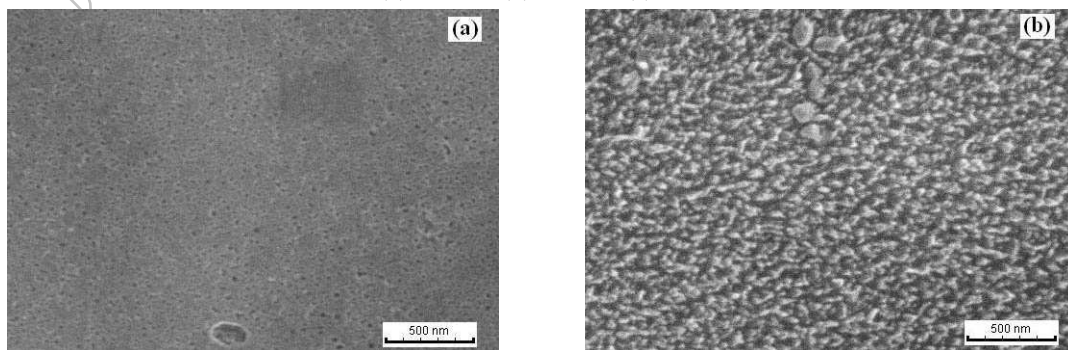


图 3 不同反应时间制备的 TiO_2 膜的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of TiO_2 films anodized at 20V in 0.5wt% HF solution with different reaction time

(a) 10min; (b) 50min

表 1 TiO₂ 纳米管阵列的相组成和平均晶粒尺寸Table 1 Phase composition and average grain size of the TiO₂ nanotube arrays

Sample	Calcination temperature/°C	Crystallite size of anatase/nm	Crystallite size of rutile/nm	Rutile by XRD/%
a	As-fabricated	—	—	0
b	400	17.45	—	0
c	500	17.83	18.04	14.85
d	600	18.48	19.01	47.70
e	700	—	23.42	100

在氧化初期, 本文还观察到, 随着反应的进行, 钛片表面氧化膜的颜色会不断变化: 深黄 → 紫 → 深蓝 → 浅蓝 → 浅黄 → 紫 → 深蓝 → 浅蓝 → 银灰, 大约持续 4min. 这主要是由于氧化反应开始后, 表面氧化膜的厚度不断增厚, 导致光线的干涉不同所造成的.

综上所述, 氧化电压、电解液浓度和反应时间都是 TiO₂ 纳米管阵列形成的重要影响因素, 最佳阳极氧化电压为 20V, 电解液浓度为 1.0wt%, 反应时间应控制在 30min 左右, 在此氧化条件下可获得排列规则、垂直导向的 TiO₂ 纳米管阵列(见图 1(d)).

3.2 XRD 结构分析

图 4 为 TiO₂ 纳米管阵列原始态和不同温度退火处理的 XRD 谱图. 由图 4 可知, 未经退火处理的样品出现的衍射峰对应于 Ti 基体的特征峰, 说明原始态的 TiO₂ 纳米管为无定型结构, 由于纳米管阵列很薄, 所以谱图中未出现典型的无定型散射特征峰; 经 400°C 退火处理后, 样品出现锐钛矿型的特征衍射峰, 说明 TiO₂ 纳米管经 400°C 处理后, 开始转变为锐钛矿型结构, 晶粒尺寸约为 17.45nm;

经 500°C 退火后, 锐钛矿型结构开始转变为金红石型结构, 其所占比例较少, 约为 14.85%; 而经 600°C 退火后, 金红石型 TiO₂ 的特征衍射峰越加明显, 两相晶粒尺寸进一步变大, 说明 TiO₂ 纳米管结晶更加完整, 金红石型含量提高, 达到 47.7%; 退火温度继续升高至 700°C, 锐钛矿衍射峰消失, 表明锐钛矿型结构已完全转变为金红石型结构. 综上所述, 经 600°C 退火处理的 TiO₂ 纳米管阵列为锐

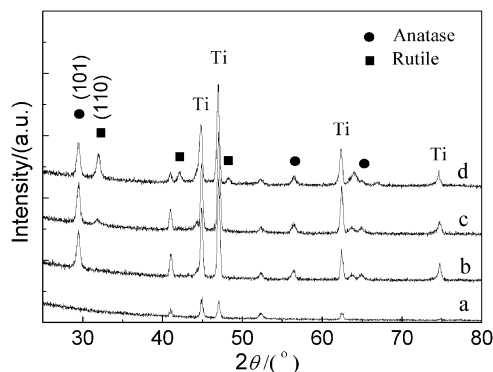
图 4 TiO₂ 纳米管阵列的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of TiO₂ nanotubes arrays annealed at different temperatures

(a) As-fabricated; (b) 400°C; (c) 500°C; (d) 600°C

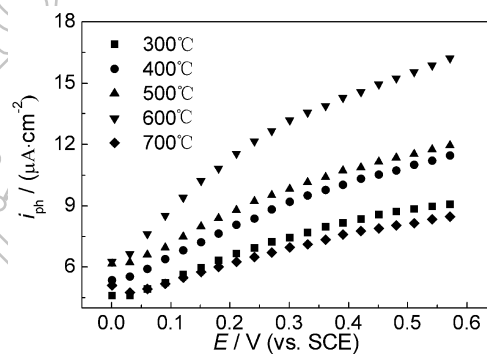
图 5 不同温度退火处理的 TiO₂ 纳米管阵列电极的光电流响应曲线

Fig. 5 Photocurrent against potential for TiO₂ nanotube arrays electrodes annealed at different temperatures

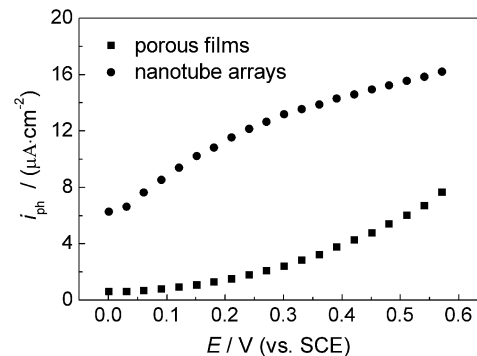
图 6 TiO₂ 纳米管电极与纳米多孔膜电极的光电流响应对比图

Fig. 6 Photocurrent against potential of TiO₂ nanotube arrays electrode and nano-porous films electrode

钛矿型与金红石型的混晶结构, 详细的相组成和平均晶粒尺寸结果列于表 1.

3.3 光电化学性能测试

为了研究 TiO_2 纳米管阵列电极的光电化学性能, 本工作在 $0.0\sim 0.6\text{V}$ 范围内, 测定了不同温度退火处理的 TiO_2 纳米管电极在紫外灯下稳态光电流随外加电压变化的响应曲线 (见图 5). 从图中可以看出, 各电极的光电流均随着外加电压的增大而增大, 并且光电流响应随着退火温度的升高而逐渐增大, 当升高到 700°C 时, 光电流开始急剧减小, 即经 600°C 退火处理的 TiO_2 纳米管电极的光电流响应最大. 这说明具有混晶结构的 TiO_2 纳米管电极的光电转换性能比单纯锐钛矿型电极要好, 显现出了良好的“混晶效应”. TiO_2 纳米管电极中金红石型结构含量的增加有利于电极光电性能的提高. Bickley R I 等^[14]认为混晶结构的确能有效促进电子-空穴对的分离, 提高光电化学活性. 一方面金红石型 TiO_2 的禁带宽度 ($E_g=3.0\text{eV}$) 小于锐钛矿型 TiO_2 ($E_g=3.2\text{eV}$), 对光的利用率提高, 另一方面这种混晶结构可能形成了类似复合半导体的结构, 使光生载流子在不同能级半导体之间传输, 延长其寿命, 而提高量子效率, 这与文献^[15]报道的结果是类似的.

为了进行比较, 本工作采用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 纳米多孔膜电极^[16]. 实验以钛酸丁酯为原料, 按钛酸丁酯:乙醇:水:乙酰丙酮=1:100:3:24(摩尔比)比例, 并加入聚乙二醇(分子量 1000) $6\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 不断搅拌得到 TiO_2 溶胶, 再经提拉(速度 $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$), 600°C 焙烧 2h 制得镍基 TiO_2 纳米多孔膜电极. 图 6 为 TiO_2 纳米管阵列电极与 TiO_2 纳米多孔膜电极的光电流响应对比图. 从图中可以看出, 在 $0.0\sim 0.6\text{V}$ 整个测量范围内, TiO_2 纳米管阵列电极的光电流均大于纳米多孔膜电极, 在 0.3V 时, Δi_{ph} 达到最大, 约为 $10.67\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. TiO_2 纳米管阵列电极比无序多孔膜电极显示出更好的光电转换性能. 主要原因有: (1) TiO_2 纳米管阵列的特殊孔道结构, 使其具有更大的比表面积, 增大了半导体电极与电解液的接触, 有利于降低传质阻力, 减小界面电阻; (2) 由于纳米管阵列的有序结构, 且垂直于电极表面, 这可使光生载流子的传输路径减少, 降低复合几率.

4 结论

采用阳极氧化法在钛片上制备了垂直导向的 TiO_2 纳米管阵列, 管内径约为 90nm , 管壁约为 10nm , 阵列的厚度约为 500nm . 最佳反应条件为氧化电压 20V , HF 电解液浓度 $1.0\text{wt}\%$, 反应时间 30min . 经 400°C 退火处理后, TiO_2 纳米管阵列为锐钛矿型结构, 随着退火温度的升高, TiO_2 的平均晶粒尺寸增大, 锐钛矿型结构逐渐转变为金红石型结构, 经 600°C 退火处理后, TiO_2 纳米管阵列变为锐钛矿型与金红石型的混晶结构, 其中金红石型的含量提高至 47.7% , 结晶更加完整. 光电性能测试结果表明, 经 600°C 退火处理的 TiO_2 纳米管阵列电极的光电化学性能最佳, 与 TiO_2 纳米多孔膜电极相比, 光电性能大幅提高.

参考文献

- [1] O'Regan B, Gratzel M. *Nature*, 1991, **353**: 737-739.
- [2] Dvoranova D, Brezova V, Mazur M, et al. *Appl. Catal. B*, 2002, **37** (2): 91-105.
- [3] Sasaki T, Koshizaki N, Yon J W, et al. *J. Photo. Photobio. A*, 2001, **145** (1/2): 11-16.
- [4] 何文, 张旭东, 李鹏, 等 (HE Wen, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (2): 508-512.
- [5] Yin S, Maeda D, Ishitsuka M, et al. *Solid State Ionics*, 2002, **151** (1/4): 377-383.
- [6] Dhanalakshmi K B, Latha S, Anandan S, et al. *Int. J. Hydrgen Energ.*, 2001, **26** (7): 669-674.
- [7] Michailouski A, Almawlawi D, Cheng G S, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **349** (1/2): 1-5.
- [8] 马新起, 郭新勇, 金振声, 等 (MA Xin-Qi, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (5): 1131-1134.
- [9] Hoyer P. *Advanced Materials*, 1996, **8** (10): 857-859.
- [10] Zhu Y, Li H, Koltypin Y, et al. *Chem. Commun.*, 2001, **24**: 261-267.
- [11] Pu L, Bao X M, Zou J P, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**: 1490-1493.
- [12] Gong D, Grimes C A, Varghese O K, et al. *J. Mater. Res.*, 2001, **16**: 3331-3334.
- [13] Varghese O K, Gong D, Paulose M, et al. *J. Mater. Res.*, 2003, **18**: 156-165.
- [14] Bickley R I, Gonzalez-Carreno T, Lees J. *J. Solid State Chem.*, 1991, **92**: 178-190.
- [15] Bacsá R R, KiWi J. *J. Appl. Catal. B: Environ*, 1998, **16**: 19-29.
- [16] 赵转清, 姚素薇, 张卫国, 等. 物理化学学报, 2002, **18** (5): 473-476.